

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-049849

(43)Date of publication of application : 22.03.1984

(51)Int.Cl.

B01J 37/06
B01D 53/36

(21)Application number : 57-158011

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD
MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 13.09.1982

(72)Inventor : ITO KAZUHIKO
SUYAMA KOHEI
KOBAYASHI TAKAFURU

(54) REGENERATING METHOD OF POISONED DENITRATION CATALYST BY RINSING

(57)Abstract:

PURPOSE: To activate and regenerate quickly a large amt. of poisoned catalysts in a short time by immersing the poisoned catalysts removed from the fixed bed of a catalytic reaction device by each unit of said catalyst into a tapping water tank and rinsing the catalysts.

CONSTITUTION: The denitration catalysts of honeycomb bodies or the like consists of the catalysts produced by coating catalytically active components consisting of ≥ 1 kinds among metallic oxides of Ti, V, W, etc. on the surface of a catalyst carrier consisting of alumina, mullite, etc. or catalyst produced by molding the mixture thereof is regenerated and activated by the following method. If the above-described denitration catalyst installed in the fixed bed of a catalytic reaction device are used for a long-time denitration treatment and have deteriorated catalytic activity owing to sticking of dust, etc., such poisoned catalyst is removed by each unit body from the fixed bed. The dust is removed from the catalyst preferably by compressed air or vacuum suction for every unit. The units are then immersed in a rising tank and water is run through the through-holes of the catalyst to rinse and remove the dust-components. Such units are immersed in the 2nd tapping water tank and the poisoning components such as alkali metal deposited or impregnated on or in the catalysts are dissolved out and the catalyst is thus activated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

・ ・ ・ ・ ・

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—49849

⑤ Int. Cl.³
B 01 J 37/06
B 01 D 53/36

識別記号
1 0 2

庁内整理番号
7624—4G
7404—4D

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 被毒脱硝触媒の水洗再生法

⑮ 特 願 昭57—158011

⑯ 出 願 昭57(1982)9月13日

⑰ 発 明 者 伊藤一彦
瀬戸市西松山町215番地の59

⑱ 発 明 者 須山耕平
長崎市飽の浦町1番2号三菱重
工業株式会社長崎造船所内

⑲ 発 明 者 小林敬古

長崎市飽の浦町1番2号三菱重
工業株式会社長崎造船所内

⑳ 出 願 人 日本碍子株式会社

名古屋市瑞穂区須田町2番56号

㉑ 出 願 人 三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5
番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 杉村暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 被毒脱硝触媒の水洗再生法

2. 特許請求の範囲

1 触媒反応装置の固定床より外した被毒触媒のユニット体を流水槽中に浸漬して、被毒触媒のユニット体毎に水洗処理することを特徴とする被毒脱硝触媒の水洗再生法。

2 被毒触媒がハニカム構造よりなるハニカム触媒であり、そのハニカム触媒の貫通孔中に水を貫流して水洗処理する特許請求の範囲第1項記載の被毒脱硝触媒の水洗再生法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は固定床式触媒反応装置に充填された脱硝触媒が、長期間の使用により触媒活性が低下した場合に、迅速にその被毒触媒の触媒活性を賦活再生する被毒脱硝触媒の水洗再生法に関するものである。

ハニカム状、格子状等の触媒を使用した固定床式の乾式排煙脱硝装置は、構造が簡単でダストによる目詰り等が少なく、しかも高脱硝率が得られ

るところから、近年電力用大型ボイラをはじめとする各種産業用ボイラ等の多くの燃焼炉より排出される燃焼排ガス中の排煙脱硝装置として使用されている。

中でも特に大容積の排ガスを取扱う電力用大型ボイラ等に用いられる脱硝装置は、数百m³の触媒床を必要とするところから、その取扱いを容易にするため数m³単位の触媒を枠内に収納してユニット体を形成し、それにより取扱いの簡便化を計るなどして、最近特に多く用いられるようになった。

しかしながら、このような乾式排煙脱硝装置に多く使用されている脱硝触媒も、長期間の使用により排ガス中に含まれるダストが触媒表面に付着すると、ダスト中に含まれるアルカリ金属等の被毒成分が触媒成分と化学的に反応結合し、触媒活性が低下し、ボイラ等の安全操業に支障をきたすことがある。そして、この脱硝触媒の活性低下は、化学的な反応結合によるものであるため、触媒表面の付着ダストを単に圧縮空気等で吹き払う等の

方法では完全な活性の回復が得られないものである。従つて、被毒にともなう活性の低下が認められると、新たな触媒と交換する等の対策がとられているが脱毒触媒は極めて高価なものであるので、毎年毎に新しいものに取り替えることは運転費の増大および劣化触媒の廃却処理などに大きな問題がある。

このため最近になり被毒脱毒触媒の再生法がいろいろ研究され、種々提案されている。中でも、被毒脱毒触媒を H_2SO_4 、 HCl 等の水溶液中で水洗処理することが提案されている。

しかしながら、前記のように数百 m^3 にもおよぶ電力用大型ボイラ等を使用されるような脱毒装置においては、通常ユニット体に収納されている脱毒触媒を単一触媒体に解体して水洗賦活再生処理を行い、しかる後再びユニット体に収納しなおして固定床に設置することは、極めて多大の工費や人件費を要するため、毎年行なわれる1ヶ月程度の定検期間中にこのような水洗再生処理を行なうことは実用上不可能であり、結果的には予備の

触媒を持たなければならない等、実用上多くの問題点があつた。

本発明は、従来のこのような欠点や問題点を解決した迅速かつ短期間に大量の被毒触媒を賦活再生処理できる被毒脱毒触媒の水洗再生法に関するものであり、触媒反応装置の固定床より外した被毒触媒のユニット体を流水槽中に浸漬して、被毒触媒のユニット体毎に水洗処理する被毒脱毒触媒の水洗再生法である。

本発明の構成をさらに詳しく説明すれば、アルミナ、ムライト、コージライト等よりなる触媒担体の表面に、Ti, V, W, Mo, Cr, Ni, Fe, Zr, Mn, Sn, Zn, Cu, Co 等の金属酸化物の1種以上よりなる触媒活性成分を被覆した触媒、あるいはこれらの混合物を成形した触媒等よりなる触媒形状がハニカム状、格子状、パイプ状、プレート状、好ましくはハニカム状よりなる脱毒触媒が、枠内に収納されて1~8 m^3 程度のユニット体に形成され、そのようなユニット体が触媒反応装置の固定床に多数積置された状態で長時間の脱

毒処理に使用されて、ダスト等の付着により、触媒活性の低下が認められると、その被毒触媒を各ユニット単位毎に固定床より取り外し、ユニット体毎に好ましくは圧縮空気あるいは真空吸引により付着ダストを取り除く。しかる後そのユニット体を水洗浄するかあるいは好ましくは第1の水洗槽中に浸漬し、触媒の貫通孔中に水を貫流させてダスト分を水洗除去する。この場合、第1の水槽中での水洗時間は80秒~80分程度でよい。

このように付着ダストを除去した後、触媒に付着した水滴をエアブローあるいは洗浄水等で除去し、ユニット体を第2の流水槽中に浸漬し、触媒に付着しているアルカリ金属等の被毒成分を溶出させる。なお、この場合、水の流動方向とユニット体のガス流れ方向とが平行になるよう浸漬し、例えばハニカム状触媒では貫通孔内に水を貫流させる。また、流動する水の流速は0.01 m/s 以上であればよいが、望ましくは0.05 m/s 以上であれば触媒表面での被毒物質の溶出効果に優れ、再生の効果も高い。

また、水洗時間は80分~120分間行ない、被毒触媒の劣化程度によつて水洗時間を調整する。

さらに、水洗に使用する水には若干の H_2SO_4 、 HCl 、 H_2O_2 等を含んでいてもよいが、被毒成分となるK, Na等のアルカリ金属イオンを0.5 g/l 以上含んでいてはならない。そして水洗後は圧縮空気、あるいは熱風等により、できるだけ付着水を除去し乾燥を行なう。

次に本発明の効果を実施例に基づいて説明する。

ムライト触媒担体に、 $TiO_2-V_2O_5-WO_3$ よりなる活性物質を担持した、ハニカム形状よりなる単一触媒体の貫通孔断面形状が四角形で貫通孔の大きさが5 mm よりなる外形寸法が150 $mm \times 150 mm$ 、長さ500 mm のハニカム触媒を150本充填して、容積1.7 m^3 のユニット体を多数つくり、LS重油焚火力発電所ボイラの排煙脱毒装置に1年間使用して、触媒活性の低下した被毒触媒を用意した。

そしてこの被毒脱毒触媒をユニット体毎に真空掃除機にてダストを除去した後、触媒容器と水洗水鼓の比率が1:4の第1の水槽中で10分間水

洗して、付着ダストを除去し、しかる後、第2槽中にユニット体毎に入れて、第1表に記載の水質、水質及び流速の条件下で60分間水洗処理を行なった。なお比較のために、ユニット体を解体し、単一触媒体1個1個を同様に水洗処理したものについても行なった。

そしてこれらの水洗処理後の触媒について、アンモニアの存在下で380℃の排ガスを流して脱硝特性を比較測定した。なお測定時のガス組成はNOx 120 ppm、NH₃ 120 ppm、O₂ 4 vol %、CO₂ 11 vol %、H₂O 10 vol %、残部N₂であつた。その結果を第1表に示す。

なお、この再生処理に要する時間(1人当たりののべ時間)についても比較し第1表に合せ記載した。

第 1 表

	試験 No	水洗単位	水 洗 水 質	流速速度 (m/s)	劣化後脱 硝率 (%)	賦活後脱 硝率 (%)	1ユニット体当り 所要時間 (hr/人)
本 発 明	1	ユニット体	工 水	1.0	90.8	96.4	12
	2	ユニット体	工 水	0.5	90.7	96.6	12
	3	ユニット体	工 水	0.1	90.9	96.2	12
	4	ユニット体	工 水	0.02	90.6	95.4	12
	5	ユニット体	工 水	0.01	90.7	95.6	12
	6	ユニット体	工水+H ₂ SO ₄ 0.5%	0.5	91.1	96.8	12
比 較 例	7	解 体	工 水	0.5	91.2	96.3	32
	8	解 体	工 水	0	91.1	95.8	32
	9	解 体	工水+H ₂ SO ₄ 0.5%	0.5	90.5	96.4	32

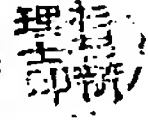
註：- 表中工水は工業用水を示す

第1表の結果からも明らかなとおり、本発明法によれば、被毒触媒の再生に要する時間が従来法の半分以上となり、迅速かつ安価に高脱硝率まで簡単に再生処理できるものである。

以上述べたとおり、本発明によれば、固定床式の触媒反応装置に設置された触媒ユニット体を解体することなく被毒触媒の再生処理ができるものであり、特に火力発電所のボイラー排ガスの脱硝触媒装置のような数百 m^3 にも及ぶ大量の被毒触媒も極めて短時間に安価に賦活再生処理ができるものであり、産業上有用な脱硝触媒の再生法である。

特許出願人 日本碍子株式会社

同 出願人 三菱重工業株式会社

代理人弁理士 杉 村 暁 秀 

同 弁理士 杉 村 興 